Beiträge

zur

Kenntniss einiger Pyrazolabkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Peter Adolf Roosen

aus Köln.

AACHEN

Druck von Leo Speckheuer

1891.

Beiträge

zur

Kenntniss einiger Pyrazolabkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Peter Adolf Roosen

aus Köln.

AACHEN

Druck von Leo Speckheuer

1891.

Meinen lieben Eltern

IN DANKBARKEIT

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der königl. Academie der Wissenschaften zu München begonnen und im organischen Laboratorium der königl. Technischen Hochschule zu Aachen vollendet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. L. Claisen, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdigen Leitung vorliegende Arbeit entstand, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, welche er mir dabei zu Theil werden liess.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0123

Einleitung.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Formylaceton erhielten Claisen und Stylos[1]) ein Phenylmethylpyrazol als farbloses Oel vom Siedepunkt 254–257° und spec. Gewicht 1,081 bei 15°. Dasselbe erstarrte in der Kältemischung und hinterliess beim Absaugen das feste Phenylmethylpyrazol vom Schmelzpunkt 37°.

Ein anderes Phenylmethylpyrazol stellten die Genannten[2]) aus der Phenylmethylpyrazolmonocarbonsäure, welche sie durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetonoxalaether erhalten hatten, durch Abspaltung von Kohlensäure dar. Dieses Phenylmethylpyrazol war ein farbloses Oel vom Siedepunkt 256—257° und spec. Gew. 1,085 bei 15°. Es erstarrte ebenfalls in der Kältemischung, verflüssigte sich bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder. Eine feste Base konnte daraus nicht gewonnen werden.

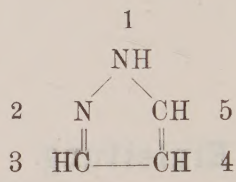
Auf Anregung des Herrn Professor Dr. L. Claisen habe ich es nun unternommen diese beiden Phenylmethylpyrazole näher zu untersuchen und ihre Constitution nachzuweisen.

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1147.

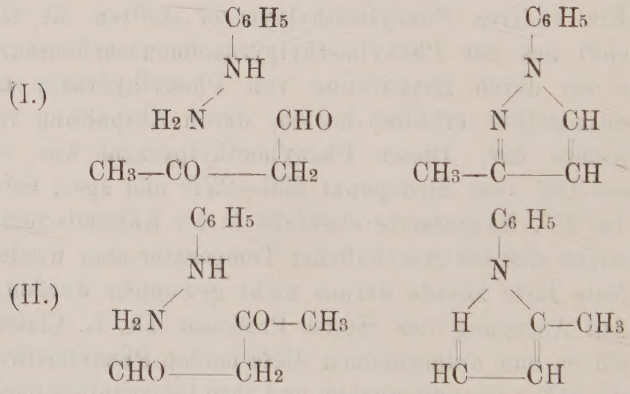
[2]) Berichte 21, 1142.

Um die Stellung der Substituenten im Pyrazolring zu bezeichnen wurde die Nomenclatur von Knorr[1]) zu Grunde gelegt, welcher beim einfachsten Pyrazol die Wasserstoffatome resp. deren Plätze mit folgenden Zahlen belegte:



Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Ketoaldehyde und β-Diketone kann die Reaktion nach zwei Gleichungen verlaufen und können zwei isomere Pyrazolderivate entstehen.

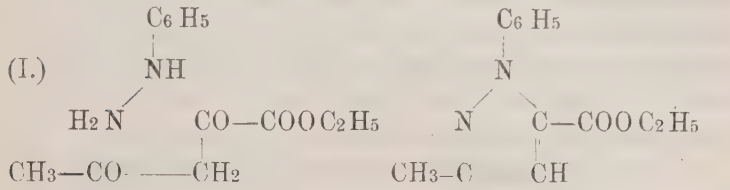
Lässt man Phenylhydrazin auf Formylaceton einwirken, so entsteht nach Formel I. das 1 Phenyl 3 Methylpyrazol und nach Formel II. das 1 Phenyl 5 Methylpyrazol:

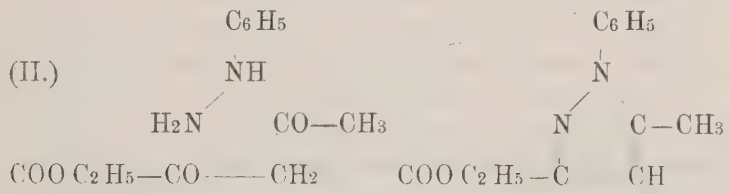


In der That verläuft die Reaktion nach beiden Gleichungen und es entsteht ein Gemisch der beiden Isomeren.

[1]) Ann. 238, 144.

Ebenso kann die Bildung des Phenylmethylpyrazolcarbonsäureaethers aus Phenylhydrazin und Acetonoxalaether nach zwei Richtungen verlaufen:





Nach Formel I. wird der 1 Phenyl 3 Methylpyrazol 5 carbonsäureaether und nach Formel II. der 1 Phenyl 5 Methyl 3 carbonsäureaether entstehen. Durch Verseifung der Aether und Abspaltung von Kohlensäure wird daraus entweder das 1 Phenyl 3 Methyl- oder das 1 Phenyl 5 Methyl-pyrazol gebildet.

Es hat sich nun herausgestellt, dass die Reaktion ausschliesslich nach Formel II. verläuft, so dass also der 1 Phenyl 5 Methyl 3 carbonsäureaether entsteht, der durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure in das 1 Phenyl 5 Methylpyrazol übergeht.

Im Folgenden wird der Kürze halber das aus der Phenylmethylpyrazolmonocarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung erhaltene Phenylmethylpyrazol als Pyrazol aus Acetonoxalaether bezeichnet.

Um nachzuweisen, dass das aus Acetonoxalaether gewonnene Pyrazol identisch ist mit dem flüssigen Pyrazol aus Formylaceton, wurden grössere Mengen beider Körper dargestellt. Die Angaben von Claisen und Stylos konnten im Allgemeinen bestätigt werden. Aus Formylaceton und Phenylhydrazin erhielt ich ein farbloses an der Luft sich gelbfärbendes Oel vom Siedepunkt 254—255° (bis 190° i. D.) bei 719^{mm} und spec. Gew. 1,081 bei 15°, welches in der Kältemischung theilweise erstarrte.

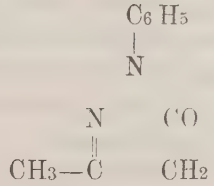
Aus Acetonoxalaeter und Phenylhydrazin wurde ein Phenylmethylpyrazol vom Siedepunkt 254—255° (bis 190° i. D.) bei 719^{mm} und spec. Gew. 1,085 bei 15° erhalten. Dasselbe erstarrte aber nicht in der Kältemischung, selbst nicht auf Zusatz eines Krystalles der festen Verbindung.

Die beiden Pyrazole verschiedener Herkunft zeigten nach vielfachem Fractioniren im Vacuum bei der Destillation bei gewöhnlichem Druck unter sonst ganz gleichen Bedingungen denselben (oben bereits angegebenen) Siedepunkt 254—255°.

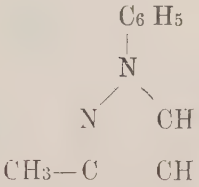
Da das Pyrazol aus Formylaceton in der Kältemischung nur theilweise erstarrte, dasjenige aus Acetonoxalaether aber flüssig blieb, so war anzunehmen, dass in dem Körper aus Formylaceton ein Gemisch zweier isomeren Basen, einer festen und einer flüssigen, vorlag. Die Trennung der beiden Isomeren durch fractionirte Destillation war nicht ausführbar, dagegen gelang sie durch Ausfrieren und Absaugen im Kältegemisch. Auf diese Weise wurden aus 330 gr. Pyrazol aus Formylaceton 90 gr. der festen Base vom Schmelzpunkt 37° erhalten. Knorr[1]) hat dasselbe Phenylmethylpyrazol vom Schmelzpunkt 37° und Siedepunkt 255° aus dem Phenylmethylpyrazolon (aus Acetessigaether) durch Destillation mit Zinkstaub dargestellt.

[1]) Ann. 238, 202.

Nach seiner Bildungsweise aus dem 1 Phenyl 3 Methyl 5 Pyrazolon:

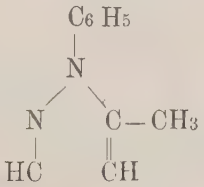


kommt dem festen Phenylmethylpyrazol vom Schmelzpunkt 37° die Formel:



zu und ist als 1 Phenyl 3 Methylpyrazol zu bezeichnen.

Demnach und nach seiner Bildungsweise aus Formylaceton und Phenylhydrazin bleibt für das flüssige Isomere die einzig mögliche Formel:

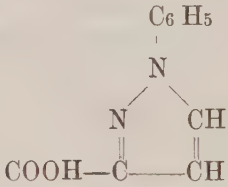


und ist dieses 1 Phenyl 5 Methylpyrazol zu benennen.

Beide Phenylmethylpyrazole wurden durch ihre Platindoppelsalze, Jodmethylate und Jodaethylate charakterisirt. Der Vergleich dieser Derivate zeigte, dass das Pyrazol aus Acetonoxalaether identisch ist mit dem flüssigen Pyrazol aus Formylaceton.

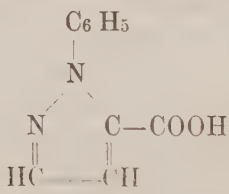
Durch Oxydation mit Permanganat habe ich aus dem Pyrazol aus Formylaceton zwei neue Phenylpyrazolmono-

carbonsäuren vom Schmelzpunkt 183° und 146° erhalten. Die Oxydation der festen Base vom Schmelzpunkt 37° lieferte ausschliesslich die Säure vom Schmelzpunkt 146°. Da nun der festen Base nach ihrer Bildungsweise aus dem Pyrazolon zweifellos die Constitution 1 Phenyl 3 Methylpyrazol zukommt, so folgt für die daraus erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 146° die Formel:



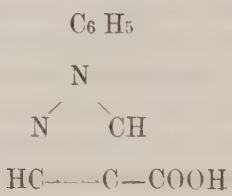
weshalb sie als 1 Phenylpyrazol 3 monocarbonsäure zu bezeichnen ist.

Durch Oxydation des flüssigen Pyrazols wurde eine isomere Säure vom Schmelzpunkt 183° gewonnen. Dieser Körper ist, da er aus dem 1 Phenyl 5 Methylpyrazol gewonnen wird, als 1 Phenylpyrazol 5 monocarbonsäure:



zu betrachten.

Das dritte Isomere ist die 1 Phenylpyrazol 4 monocarbonsäure:



Diese Formel kommt der Knorr'schen Säure vom Schmelzpunkt 219 - 220° zu Knorr[1]) erhielt dieselbe durch Destillation der 1 Phenylpyrazoltricarbonsäure.

Vergleicht man nun die Schmelzpunkte der 1 Phenylpyrazolmonocarbonsäuren mit einander, so zeigt sich, dass dieselben, gradeso wie bei den Pyridincarbonsäuren und Amidobenzoësäuren, um so höher liegen, je entfernter das Carboxyl vom Stickstoff sich befindet.

Picolinsäure	Schmelzpunkt	135°
Nicotinsäure	„	230°
Isonicotinsäure	„	309°
o-Amidobenzoësäure	„	145°
m- „	„	174°
p- „	„	186°
1 Phenylpyrazol 3 monocarbonsäure		146°
1 „ 5 „		183°
1 „ 4 „		219—220°

Auch die Beständigkeit der Carbonsäuren wächst mit der Entfernung des Carboxyls vom Stickstoff. Am beständigsten ist unter den Pyridincarbonsäuren die Isonicotinsäure, dann folgt die Nicotinsäure, und am unbeständigsten ist die α-Verbindung, die Picolinsäure.

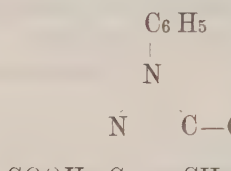
Aehnliches findet auch bei den Pyrazolcarbonsäuren statt. Erhitzt man die 1 Phenylpyrazoltricarbonsäure, so werden die den beiden Stickstoffatomen benachbarten Carboxylgruppen abgespalten und es entsteht die 1 Phenylpxrazol 4 monocarbonsäure vom Schmelzpunkt 219—220°.

Die beiden dem Stickstoff benachbarten Carboxylgruppen wurden sowohl auf ihre Beständigkeit als auch auf ihre Basicität untersucht. Es zeigte sich, wie dies bei der 1 Phenylpyrazol 3—5 Dicarbonsäure ausführlich beschrieben werden wird, dass das Carboxyl in Stellung 3

[1]) Ber. 22, 180.

das stärkere und beständigere von den beiden dem Stickstoff benachbarten Carboxylgruppen ist.

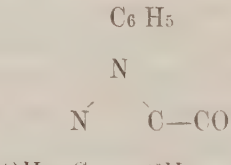
Der Phenylmethylpyrazolmonocarbonsäure aus Acetonoxalaether kommt, da aus ihr durch Abspaltung von Kohlensäure ausschliesslich das 1 Phenyl 5 Methylpyrazol entsteht, die Constitution 1 Phenyl 5 Methylpyrazol 3 monocarbonsäure zu:



Diese Säure wurde nochmals untersucht und der Schmelzpunkt der ein Molecül Krystallwasser enthaltenden Säure, welcher von Claisen und Stylos[1]) mit 96° angegeben ist, bei 106° gefunden. Von derselben wurde der Methylaether und das Amid dargestellt.

Durch Reduction der Phenylmethylpyrazolmonocarbonsäure mit 4% Natriumamalgam in wässeriger Lösung konnte eine Phenylmethylpyrazolincarbonsäure vom Schmelzpunkt 74° gefasst werden, die die Pyrazolinreaktion in besonders ausgezeigneter Weise zeigt.

Durch Oxydation der 1 Phenyl 5 Methylpyrazol 3 monocarbonsäure wurde die jüngst von Balbiano[2]) aus dem 1 Phenyl 3—5 Dimethylpyrazol dargestellte 1 Phenylpyrazol 3—5 dicarbonsäure



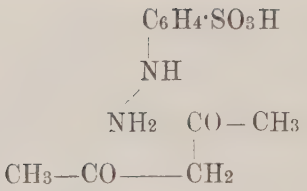
[1]) Berichte 21, 1142.
[2]) Berichte 23, 1449.

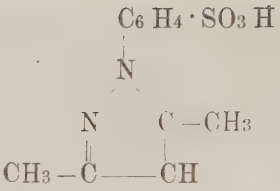
gewonnen, welche nach Angabe genannten Autors bei 255—256° unter Zersetzung schmelzen soll. Ich fand den Schmelzpunkt 266° (u. Zers.) Die Darstellung nach Balbiano's Vorschrift aus dem Phenyldimethylpyrazol ist wegen der Unlöslichkeit dieser Base in Wasser eine schwierige und zeitraubende Operation; dagegen lässt sich dieser Körper aus der Phenylmethylpyrazolcarbonsäure in jeder beliebigen Quantität in ca. 1 bis 2 Stunden darstellen. Aus der Dicarbonsäure wurden ebenfalls der Methyläther und das Amid dargestellt.

Durch kurzes Erhitzen der freien Phenylpyrazol 3—5 dicarbonsäure auf ihren Schmelzpunkt spaltet dieselbe Kohlensäure ab und giebt ausschliesslich die 1 Phenylpyrazol 3 monocarbonsäure vom Schmelzpunkt 146°. Auch durch Erhitzen des sauren Calciumsalzes auf 270° entsteht nur die 1 Phenylpyrazol 3 monocarbonsäure. Daraus geht, wie oben schon kurz mitgetheilt wurde, hervor, dass das Carboxyl in der Stellung 3 das beständigere und stärkere von den beiden dem Stickstoff benachbarten Carboxylgruppen ist.

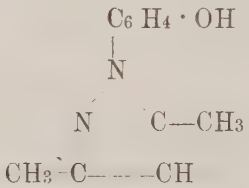
Im zweiten Theile der vorliegenden Arbeit wurde die Einwirkung der p-Hydrazinbenzolsulfosäure auf β-Diketone und β-Ketoaldehyde studirt und dabei im Benzolkern sulfurirte Pyrazolabkömmlinge erhalten. Durch Schmelzen dieser Pyrazolsulfosäuren mit Aetzkali entstanden die zugehörigen Phenole als schön krystallisirende Körper, die durch ihre Acetverbindungen charakterisirt wurden.

Aus p-Hydrazinbenzolsulfosäure und Acetylaceton wurde die 3—5 Dimethylpyrazolbenzol-p-sulfosäure nach folgender Gleichung erhalten:



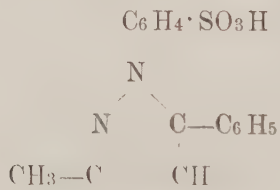


Durch Schmelzen mit Aetzkali entstand daraus das entsprechende Phenol:

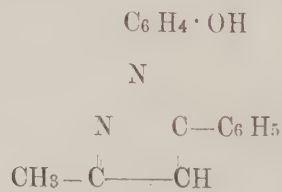


Dasselbe ist als 3—5 Dimethylpyrazolphenol zu bezeichnen.

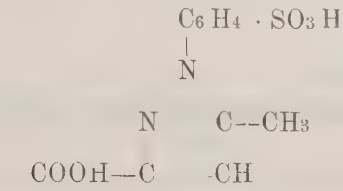
Aus p-Hydrazinbenzolsulfosäure und Benzoylaceton wurde die 3 Methyl 5 Phenylpyrazolbenzol-p-sulfosäure:



und daraus durch die Kalischmelze das 3 Methyl 5 Phenylpyrazolphenol erhalten:



Aus p-Hydrazinbenzolsulfosäure und Acetonoxalsäure enstand die p-Sulfosäure der 1 Phenyl 5 Methylpyrazol 3 carbonsäure:



Bei der Einwirkung von p-Hydrazinbenzolsulfosäure auf Formylaceton wurde eine Monomethylpyrazolbenzol-p-sulfosäure gewonnen.

Nach Analogie der Bildung des 1 Phenyl 3 Methyl- und des 1 Phenyl 5 Methyl-Pyrazols aus Phenylhydrazin und Formylaceton hätten auch hier zwei isomere Methylpyrazolbenzol-p-sulfosäuren entstehen müssen. Ob nun beide Isomeren nebeneinander entstanden sind, und ob überhaupt in dieser Substanz ein einheitliches Product vorgelegen hat, dieses zu entscheiden war mir der Leichtlöslichkeit des Körpers und der dadurch bedingten geringen Ausbeute wegen nicht möglich.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Na-Formylacetons.

Zu 21 gr. (1 Mol.) alkoholfreiem Natriumalkoholat, welches in 200 cbc. absolutem Aether suspendirt war, wurde bei — 15° ein Gemisch aus 22 cbc. (1 Mol.) Aceton (56—58°) und 24 cbc. (1 Mol.) Ameisenaether unter Umrühren auf einmal hinzugegeben. Das Gemisch erstarrte sofort zu einem weissen Krystallbrei, wobei die Temperatur von — 15° auf + 20° stieg. Nach einstündigem Stehen wurde das Natriumsalz zwischen Leinwand abgepresst und so als weisser Presskuchen erhalten. Das Salz ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst beim längeren Stehen an der Luft. Dieser Versuch lässt sich bei guter Kühlung bequem in dem dreifachen Mengenverhältniss ausführen.

Aus 132 cbc. Aceton wurden 200 gr. (— theoret. Ausbeute) trocknes Natriumformylaceton gewonnen.

Darstellung des Phenylmethylpyrazols aus Formylaceton.

108 gr. (1 Mol.) Natriumformylaceton wurden in Eiswasser gelöst und dazu unter Umrühren auf einmal die berechnete Menge essigsaures Phenylhydrazin (108 gr. Phenylhydrazin in 120 gr. Eisessig gelöst) hinzugegeben. Unter Wärmeentwicklung schied sich sofort das Phenylmethylpyrazol als gelbes Oel aus. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen, die aetherische Lösung

mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Pottasche getrocknet und fractionirt. Aus 660 gr. Natriumformylaceton erhielt ich 330 gr. Pyrazol vom Siedepunkt 250—260° (i. D.) bei 715^{mm}. Im Vacuum destillirt ging das Pyrazol bei 149—151° (i. D.) bei 24—26^{mm} als farbloses Oel über. Dasselbe hatte das von Claisen und Stylos angegebene spec. Gew. 1,081 bei 15°. Beim Abkühlen in Eiswasser erstarrte das Pyrazol auf Zusatz eines Krystalls der festen Verbindung, verflüssigte sich bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder.

Darstellung des Natriumacetonoxalaethers.

93 gr. metall. Natrium wurden in 2 l. absolutem Alkohol gelöst und zu der auf — 4° abgekühlten Natriumaethylatlösung eine Mischung aus 500 gr. Oxalaether (1 Mol.) und 195 gr. Aceton (1 Mol.) auf einmal zugesetzt. Nach wenigen Sekunden erstarrte das Gemisch zu einem schwefelgelben Krystallbrei, wobei die Temperatur von — 4° auf + 20° stieg. Nach 12 Stunden wurde zwischen Leinwand abgepresst und der feste Presskuchen nach dem Zerkleinern an der Luft getrocknet. Die Ausbeute aus 500 gr. Oxalaether betrug 430 gr. Natriumacetonoxalaether.

Darstellung der Phenylmethylpyrazolcarbonsäure

Die Verseifung des Natriumacetonoxalaethers geht leicht und glatt bei gewöhnlicher Temperatur von statten, wenn man nach folgender Vorschrift verfährt: 18 gr. feingepulverter und gesiebter Na-Acetonoxalaether werden mit 100 cbc. Normalkalilauge übergossen und unter bisweiligem Umschütteln eine halbe Stunde stehen gelassen. Die Verseifung ist beendet, wenn eine Probe beim Uebersättigen mit Salzsäure kein Oel mehr ausscheidet.

Zur Darstellung der Phenylmethylpyrazolcarbonsäure wurden 18 gr. Na-Acetonoxalaether mit 100 cbc. Normalkalilauge verseift und die Acetonoxalsäure mit der berechneten Menge Salzsäure (2 Mol. 20 gr. rauchende Salzsäure) in Freiheit gesetzt. Zu dieser Lösung der freien Acetonoxalsäure gab ich unter Eiskühlung die berechnete Menge salzsaures Phenylhydrazin (10.8 gr. Phenylhydrazin und 10 gr. rauchende Salzsäure) in 200 cbc. Wasser gelöst hinzu. Unter Wärmeentwicklung schied sich sofort die Phenylmethylpyrazolcarbonsäure als schwach gelblich gefärbtes Oel aus, das beim Reiben krystallinisch erstarrte.

Nach dieser Vorschrift erhielt ich aus 414 gr. Natriumacetonoxalaether 460 gr. gelblich gefärbte Phenylmethylpyrazolcarbonsäure. Zur Reinigung grösserer Mengen der rohen Säure, namentlich wenn dieselbe stark gefärbt ist, empfiehlt sich das Auflösen in heisser Soda, Abfiltriren von einer kleinen Menge ausgeschiedenen Oels und Ausfällen der Säure mit Salzsäure. So gereinigt wurde die Säure als weisses Krystallpulver vom Schmelzpunkt 96 - 101° erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystalliren aus siedendem Wasser steigt der Schmelzpunkt der ein Molekül Krystallwasser enthaltenden Säure auf 106°.

Darstellung des Phenylmethylpyrazols aus Phenylmethylpyrazolcarbonsäure.

Die Phenylmethylpyrazolcarbonsäure destillirte ich zu je 70 gr. aus der Retorte. Dabei ging unter Entwicklung von Kohlensäure das Pyrazol als gelblich gefärbtes Oel neben wenig Wasser über. Die Ausbeute aus 460 gr. Säure betrug nach dem Trocknen mit Pottasche 350 gr. Pyrazol. Unter gewöhnlichem Druck destillirt ging die Hauptmenge als farbloses Oel bei 255—265° über. Nach dreimaligem Fraktioniren im Vacuum gewann ich aus 145 gr.

des Rohprodukts 100 gr. farbloses Pyrazol vom Siedepunkt 144—145° (i. D.) bei 19^{mm}. Dasselbe destillirte unter gewöhnlichem Druck bei 254—255° (bis 199° i. D.) bei 719^{mm} und hatte das von Claisen und Stylos angegebene spec. Gew. 1,085 bei 15°. Das Pyrazol erstarrte aber nicht in der Kältemischung; selbst auf Zusatz eines Krystalls der festen Verbindung blieb dasselbe flüssig.

Zum Vergleich wurden die beiden im Vacuum fractionirten Pyrazole, also dasjenige aus Formylaceton und das aus Acetonoxalaether unter gleichen Bedingungen bei gewöhnlichem Druck destillirt. Die Destillation erfolgte mit je 10 gr. der Pyrazole aus demselben Apparate bei 719^{mm} (Th. bis 190° i. D.).

Das Pyrazol aus Formylaceton ging in folgenden Fractionen über:

1. Fraction	bis 252°	0,5	cbc.
2. „	252—254°	1,0	„
3 „	254—255°	7,0	„
4. „	255—256°	1,0	„

Das Pyrazol aus Acetonoxalaether wurde, wie folgt, aufgefangen:

1. Fraction	bis 254°	0,8	cbc.
2. „	254°—255°	8,2	„
3. „	255 —256°	0,5	„

Demnach gingen die beiden Pyrazole der Hauptmenge nach bei derselben Temperatur bei 254—255° über. Dasjenige aus Formylaceton war schwach gelblich gefärbt und erstarrte theilweise in der Kältemischung, das aus Acetonoxalaether war farblos und blieb auch im Kältegemisch flüssig.

Das Pyrazol aus Formylaceton wurde nun ausgefroren und in der Kältemischung abgesaugt. Aus 330 gr. gewann ich auf diese Weise 90 gr. der festen Verbindung vom Schmelzpunkt 37°. Demnach bestand das Pyrazol aus

Formylaceton zu etwa 37% aus dem festen und 63% aus dem flüssigen Isomeren.

Zur Charakterisirung der Pyrazole stellte ich die Platindoppelsalze, Jod-Methylate und -Aethylate dar.

Platindoppelsalze der Phenylmethylpyrazole

a) Des festen Pyrazols aus Formylaceton vom Schmelzpunkt 37°.

1 gr. dieser Base in 4 gr. rauchender Salzsäure gelöst erstarrte auf Zusatz einer 20% Platinchloridlösung zu einem hellgelben Krystallbrei feiner Nadeln. Aus heisser rauchender Salzsäure umkrystallisirt wurde das Platindoppelsalz in langen hellgelben Nadeln erhalten. Das Krystallwasser enthaltende Salz schmilzt bei 153° u. Z., das wasserfreie bei 173° u. Z.

Die Analyse ergab folgenden Werth:

0,3307 gr. des getrockneten Salzes gaben 0,0866 gr. Platin.

Berechnet für $(C_{10}H_{10}N_2HCl)_2PtCl_4$		gefunden:
Pt	26,81%	26,80%

b) Des flüssigen Pyrazols aus Formylaceton

Das nach obiger Vorschrift dargestellte Platindoppelsalz krystallisirt in hellgelben langen Nadeln. Das Krystallwasser enthaltende Salz schmilzt bei 149°, das wasserfreie bei 171° u. Z.

Die Analyse ergab folgenden Werth:

0,5207 gr. des getrockneten Salzes gaben 0,1395 gr. Platin.

berechnet für obige Formel:		gefunden:
Pt	26,81%	26,79%

c) Des flüssigen Pyrazols aus Acetonoxalaether.

Die Darstellung erfolgte nach obiger Vorschrift. Das Platindoppelsalz krystallisirt in hellgelben langen Nadeln.

Das Krystallwasser enthaltende Salz schmilzt bei 149°, das wasserfreie bei 171° u. Z.

Die Analyse ergab folgenden Werth:

0,5389 gr. des getrockneten Salzes gaben 0,1465 gr. Platin.

	berechnet:	gefunden:
Pt	26,81%	26,81%

Jodmethylate der Phenylmethylpyrazole.

a) Des festen Pyrazols (Schmelzpunkt 37°) aus Formylaceton:

5 gr. der festen Base wurden mit 5 gr. Jodmethyl im geschlossenen Rohr 5 Stunden 100° erhitzt. Das Produkt war fest. Aus siedendem Alkohol krystallisirte dasselbe in kleinen farblosen Würfeln vom Schmelzpunkt 144°. In Alkohol ist das Jodmethylat leicht löslich. Durch Aether wird dasselbe aus der alkoholischen Lösung krystallinisch ausgefällt.

Die Analyse ergab folgenden Werth:

0,2412 gr. Substanz gaben 1881 gr. Ag J

	berechnet für C_{11} H_{13} N_2 J	gefunden:
J	42,33%	42,15%

b) Des flüssigen Pyrazols aus Formylaceton.

Bei Innehalten obiger Bedingungen wurde das Jodmethylat als feste braune Masse erhalten. Aus Alkohol krystallisirt dasselbe in kleinen weissen Tafeln, die bei 296° u Zers. schmelzen. In siedendem Alkohol ist das Methylat leicht, in kaltem wenig löslich. Durch Aether wird dasselbe aus der alkoholischen Lösung gefällt.

0,3428 gr. Substanz gaben 0,2672 gr. Ag J.

	berechnet:	gefunden:
J	42,33%	42,12%

c) Des flüssigen Pyrazols aus Acetonoxalaether.

Die Darstellung erfolgte nach obiger Vorschrift. Dieselbe lieferte ein weisses festes Rohprodukt. Das Jodmethylat krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen weissen Tafeln, die bei 296° u. Z. schmelzen. In siedendem Alkohol ist es leicht, in kaltem wenig löslich. Aus der alkoholischen Lösung wird dasselbe durch Aether gefällt.

0,2841 gr. Substanz gaben 0,2214 gr. Ag J.

	berechnet:	gefunden:
J	42,33%	42,10%.

Jodaethylate der Phenylmethylpyrazole.

a) Des festen Pyrazols (Schmelzpunkt 37°.

Trotz mehrfacher Versuche konnte das Jodaethylat nicht erhalten werden. Jedesmal wurde das unveränderte Pyrazol zurückgewonnen.

2 gr. Base wurden mit 2 gr. Jodaethyl im geschlossenen Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Das braungefärbte Produkt erstarrte in der Kältemischung. Aether hinterliess beim Verdunsten unverändertes Pyrazol vom Schmelzpunkt 37°. Ein zweiter Versuch gab auch bei längerem Erhitzen kein besseres Resultat. Beim dritten Versuch schmolz ich 5 gr. der festen Verbindung mit 5 gr. Jodaethyl und 5 gr. Aethylalkohol in's Rohr ein und erhitzte 6 Stunden auf 110°. Auch hier wurde nichts anderes als unveränderte Base zurückgewonnen.

b) Des flüssigen Pyrazols aus Formylaceton.

5 gr. Base wurden mit 5 gr. Jodaethyl im geschlossenen Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Das braungefärbte Produkt war flüssig. Dasselbe erstarrte erst nach längerem Kühlen. Die auf Thonplatten von der anhaftenden Mutter-

lauge befreite Masse krystallisirte aus wenig siedendem Alkohol in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 208°. Das Jodaethylat ist in Alkohol sehr leicht löslich, aus welcher Lösung es durch Aether krystallinisch gefällt wird.

Die Analyse ergab folgenden Werth:

0,6126 gr. gaben 0,4572 gr. Ag J.

berechnet für $C_{12}H_{15}N_2J$		gefunden:
J	40,44%	40,29%.

c) Des flüssigen Pyrazols aus Aetonoxalaether.

Bei Innehalten obiger Bedingungen in b. wurde ein gelblich gefärbtes festes Rohprodukt erhalten, welches aus wenig Alkohol in weissen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 208° krystallisirte. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich, woraus es durch Aether krystallinisch ausfällt.

0,7189 gr. Substanz gaben 0,5360 gr. Ag J.

berechnet:		gefunden:
J	40,44%	40,29%.

In nachstehender Tabelle sind die Pyrazole in übersichtlicher Weise zusammengestellt.

Phenylmethylpyrazol

aus Formylaceton	aus Acetonoxalaether
hellgelbes in der Kältemischung theilweise erstarrendes Oel vom Siedepunkt 254—255° (b. 190° i. D.) bei 719 mm spec. Gew. 1,081 bei 15°	farbloses in der Kältemischung nicht erstarrendes Oel vom Siedep. 254—255° (b. 190° i. D.) bei 719 mm spec. Gew. 1,085 bei 15°

durch Ausfrieren zerlegbar in		nicht zerlegbar
ein festes Pyrazol vom Schmelzp. 37° Sdp. 254—255°	ein flüssiges Sdp. 254—255°	Sdp. 254—255°
Platindoppelsalze		
Krystallwasser enthaltend Schmelzp. . . 153°	149°	149°
wasserfrei . . 173°	171°	171°
Jodmethylate		
144°	296°	296°
Jodaethylate.		
konnte nicht erhalten werden.	208°	208°

1 Phenylpyrazol 5 monocarbonsäure.

A. Oxydation des Phenylmethylpyrazols aus Formylaceton.

20 gr. des Basengemisches aus Formylaceton wurden mit einer Lösung aus 8 gr. Aetzkali in 200 cbc. Wasser übergossen und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler allmälig mit der berechneten Menge (40 gr.) Permanganat in 10% Lösung oxydirt. Erst nach dreissigstündigem Erhitzen war alles Permanganat verbraucht. Dabei wurden 11 gr. unveränderte Base zurückgewonnen. Von dem ausgeschiedenen Braunstein abgesaugt, eingedampft und mit Salzsäure übersättigt, fiel die 1 Phenylpyrazol 5 mono-

carbonsäure in weissen Flocken aus. Aus siedendem Wasser krystallisirt dieselbe in langen dicken Nadeln vom Schmelzpunkt 183°. Die Säure ist in siedendem Wasser ziemlich, in kaltem sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2132 gr Substanz gaben 0,4989 gr. CO_2 und 0,0831 gr. H_2O
0,2234 gr. „ „ 31,0 cbc. N bei 18° und 709 mm

berechnet für C_{10} H_8 N_2 O_2	gefunden:
C 63,83 %	63,81 %
H 4,25 %	4,29 %
N 14,89 %	14,92 %.

Das Silbersalz fällt als weisser amorpher pulverförmiger Niederschlag aus, wenn man die Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat versetzt.

1,7 gr. der Säure wurden in der nöthigen Menge Ammoniak und 30 cbc. Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat versetzt Der Niederschlag liess sich leicht absaugen und auswaschen. Das Silbersalz ist lichtempfindlich, es ist in Wasser ziemlich löslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2639 gr. Substanz gaben 0,0969 gr. Ag

berechnet für C_{10} H_7 N_2 O_2 Ag	gefunden:
Ag 36,61 %	36,71 %.

Darstellung des Methylaethers.

Ich erhitzte 1,7 gr. des trocknen Silbersalzes mit 4 Jodmethyl im geschlossenen Rohr 2½ Stunde auf 100°. Der aetherische Auszug der Reaktionsmasse hinterliess beim Verdunsten ein gelbes alsbald krystallinisch erstarrendes Oel. Der Methylaether wurde in wenig Alkohol gelöst und durch allmäligen Zusatz von Wasser in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 67° ausgefällt. Der Methylaether

ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser sehr schwer löslich

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,0713 gr. Substanz gaben 0,1708 gr. CO_2 und 0,0327 gr. H_2O
0,1075 gr. „ „ 13,4 cbc. N bei 20° und 748 mm

berechnet für C_{11} H_{10} N_2 O_2	gefunden:
C 65,34 %	65,33 %
H 4,95 %	5,09 %
N 13,86 %	14,01 %.

B. Oxydation des Phenylmethylpyrazols aus Acetonoxalaether.

20 gr. Base wurden mit 8 gr. Aetzkali und 200 cbc. Wasser versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler allmälig mit der berechneten Menge (= 49 gr.) Permanganat in 10% Lösung oxydirt. Das Permanganat war nach zwanzig Stunden verbraucht. Der vierte Theil der angewandten Base entzog sich der Reaktion und konnte unverändert zurückgewonnen werden. Die alkalische Lösung wurde vom Braunstein abgesaugt und eingedampft. Auf Zusatz von Salzsäure fiel ein weisser amorpher Körper aus, der aus siedendem Wasser in kleinen dicken Nadeln vom Schmelzpunkt 183° krystallisirte. Dieser Körper ist identisch mit der 1 Phenylpyrazol 5 monocarbonsäure aus dem flüssigen Pyrazol aus Formylaceton. Die Säure ist in heissem Wasser ziemlich, in kaltem sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1408 gr. gaben 0,3293 gr. CO_2 und 0,0545 gr. H_2O
0,2358 gr. „ 32,7 cbc N bei 17,5° und 709,5 mm

berechnet für C_{10} H_8 N_2 O_2	gefunden:
C 63,83 %	63,78 %
H 4,25 %	4,30 %
N 14,89 %	14,96 %.

Das Silbersalz dieser Säure wird als weisser krystallinischer ziemlich lichtbeständiger Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat versetzt.

Die Silberbestimmung ergab folgenden Werth:

0,3930 gr. Substanz gaben 0,1436 gr. Ag

berechnet für $C_{10}H_7N_2O_2Ag$		gefunden:
Ag	36,61%	36,54%.

Darstellung des Methylaethers.

2,2 gr. des trocknen Silbersalzes werden mit 5 gr. Jodmethyl im geschlossenen Rohr $2^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzt. Das mit Wasser extrahirte Reaktionsprodukt hinterliess beim Verdunsten den Methylaether als gelbes alsbald krystallinisch erstarrendes Oel. In wenig Alkohol gelöst, krystallisirte der Methylaether auf allmäligen Zusatz von Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 67°. Der Körper ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser schwer löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,0916 gr. Substanz gaben 0,2189 gr. CO_2 und 0,0419 gr. H_2O

0,1738 gr. „ „ 21,5 cbc. N bei 19° und 748^{mm}

berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2$	gefunden:
C 65,34%	65,17%
H 4,95%	5,08%
N 13,86%	13,66%.

1 Phenylpyrazol 3 monocarbonsäure.

Oxydation des Phenylmethylpyrazol vom Schmelzpunkt 37°.

20 gr. der festen Base wurden mit 8 gr. Aetzkali und 400 cbc. Wasser versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mit der berechneten Menge (40 gr.) Permanganat in 10% Lösung allmälig oxydirt. Ein mittelst Saugpumpe hindurchgesaugter Luftstrom hielt das Oxyda-

tionsgemisch in beständiger Bewegung. Das Permanganat war bereits in 5 Stunden verbraucht. Auch hier hatten sich 11 gr. des Pyrazols der Reaktion entzogen. Die alkalische Lösung wurde vom Braunstein abgesaugt und eingedampft. Beim Uebersättigen mit Salzsäure fiel die 1 Phenylpyrazol 3 monocarbonsäure als weisser amorpher Körper aus. Dieselbe ist in heissem Waseer ziemlich leicht, in kaltem schwer, in Alkohol und Aether äusserst leicht löslich. Die Säure krystallisirt aus siedendem Wasser in langen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 146°.

Dieselbe Säure wird neben der isomeren vom Schmelzpunkt 183° bei der Oxydation des Basengemischs (aus Formylaceton) aus den Mutterlaugen gewonnen. Spurenweise entsteht die Phenylpyrazol 3 monocarbonsäure auch bei der Oxydation des Pyrazols aus Acetonoxalaether.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen:
0,3143 gr. Substanz gaben 0,7362 gr. CO_2 und 0,1230 gr. H_2O
0,3452 gr. „ „ 47,7 cbc. N bei 20° und 719 mm

berechnet für $C_{10}H_8N_2O_2$	gefunden:
C 63,83%	63,88%
H 4,25%	4,34%
N 14,89%	14,91%.

Das Silbersalz dieser Säure fällt als weisser gallertartiger Niederschlag, wenn man die Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat versetzt. 1 gr. der Säure (Schmelzpunkt 146°) wurde in der nöthigen Menge Ammoniak und 30 cbc. Wasser gelöst und mit einer Lösung von Silbernitrat versetzt. Der gallertartige Niederschlag wurde durch Erhitzen dichter und liess sich absaugen. Das Silbersalz ist etwas lichtempfindlich.

Die Analyse ergab folgenden Werth:
0,3814 gr. Substanz gaben 0,1400 gr. Ag

berechnet für $C_{10}H_7N_2O_2Ag$	gefunden:
Ag 36,61%	36,70%.

Darstellung des Methylaethers.

1,3 gr. des trocknen Silbersalzes wurden mit 4 gr. Jodmethyl im geschlossenen Rohr drei Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Aether ausgezogen, der beim Verdunsten ein gelbes bald erstarrendes Oel zurückliess. In Alkohol, Aether und Benzol ist der Methylaether sehr leicht, in Wasser schwer löslich. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich der Aether bei vorsichtigem Zusatz von Wasser in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 77° aus.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1175 gr. Substanz gaben 0,2869 gr. CO_2 und 0,0532 gr. H_2O

0,0682 gr. „ „ 8,4 cbc. N bei 21° und 756 mm

berechnet für C_{11} H_{10} N_2 O_2	gefunden:
C 65,34%	65,21%
H 4,95%	5,03%
N 13,86%	13,91%.

In folgender Tabelle sind die Pyrazole mit den zugehörigen Säuren und Methylaethern in übersichtlicher Weise zusammengestellt.

Phenylmethylpyrazol.

aus Formylaceton		aus Acetonoxalaether
fest Schmelzp. 37°	flüssig	flüssig
Phenylpyrazolmonocarbonsäure.		
146°	183°	183°
Methylaether.		
77°	67°	67°

1 Phenyl 5 Methylpyrazol 3 monocarbonsäure.[1])

Diese Säure wurde durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetonoxalsäure nach Vorschrift auf Seite 19 dieser Arbeit erhalten. Dieselbe krystallisirt aus siedendem Wasser in langen farblosen Prismen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Die reine krystallwasser enthaltende Säure schmilzt bei 106°, die wasserfreie bei 136°. Die Phenylmethylpyrazolcarbonsäure ist in siedendem Wasser ziemlich, in kaltem sehr wenig löslich. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

Die Wasserbestimmung ergab folgenden Werth:

2,0313 gr. Substanz verloren bei 100° 0,1636 gr. H_2O

berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2 + H_2O$	gefunden:
H_2O 8,18%	8,10%.

Die Analyse der wasserfreien Säure ergab folgende Zahlen:

0,2455 gr. Substanz gaben 0,1116 gr. H_2O und 0,5887 gr. CO_2

0,2267 gr. „ „ 27,6 cbc. N bei 19° und 753 mm

berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2$	gefunden:
C 65,34%	65,41%
H 4,95%	5,05%
N 13,86%	13,83%.

Das Silbersalz dieser Säure fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat als durchscheinende, beim Erhitzen dichter werdende, Gallerte aus. 4 gr. der Säure wurden in der nöthigen Menge Ammoniak und 100 cbc. Wasser gelöst und mit einer 15% Lösung von Silbernitrat versetzt. Das Gemisch erstarrte sofort zu einer dicken Gallerte. Der durch Erhitzen dichter gewordene Niederschlag wurde abgesaugt, ausgewaschen

[1]) Diese Säure wurde von Herrn Professor Dr. Tappeiner in München physiologisch untersucht und harntreibend erkannt.

und getrocknet. Das Silbersalz ist ziemlich lichtbeständig.

Die Analyse ergab folgenden Werth:

0,5449 gr. Substanz gaben 0,1907 gr. Ag

berechnet für $C_{11} H_9 N_2 O_2 Ag$	gefunden:
Ag 34,95%	34,99%.

Darstellung des Methylaeters.

4,5 gr. des trockenen Silbersalzes wurden mit 5 gr. Jodmethyl ins Rohr eingeschmolzen. Nach kurzer Zeit trat schon in der Kälte lebhafte Reaktion ein, wobei das Jodmethyl ins Sieden kam. Nach einstündigem Erhitzen der Röhre im Wasserbad war die Einwirkung beendet. Der aetherische Auszug der Reaktionsmasse hinterliess beim Verdunsten ein hellgelbliches Oel, das selbst in der Kältemischung nicht erstarrte.

Auch aus der freien Säure und Methylalkohol mittelst Salzsäuregas lässt sich der Methylaether leicht gewinnen. 20 gr. der wasserhaltigen Säure werden mit 50 gr. Methylalkohol durch Salzsäuregas esterificirt. Beim Eingiessen des Reaktionsproduktes in Eiswasser scheidet sich eine gelbliche teigartige Masse aus. Letztere wird in Aether aufgenommen, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und der Aether nach dem Trocknen verdunstet Es hinterbleibt ein dickflüssiges, hellgelbes, nicht erstarrendes Oel. Ein Theil des Methylaethers wurde im Vacuum destillirt. Derselbe ging unzersetzt bei 255–256° bei 109 mm vom ersten bis letzten Tropfen als hellgelbes dickflüssiges Oel über.

Die Analyse des im Vacuum destillirten Aethers gab folgende Zahlen:

0,3022 gr. gaben 0,7391 gr. CO_2 und 0,1505 gr. H_2O

0,2491 gr. „ 28,5 cbc. N bei 751 mm bei 18°.

Berechnet für C_{12} H_{12} N_2 O_2	gefunden:
C 66,66%	66,70%
H 5,55%	5,53%
N 12,96%	13,03%.

Amid der 1 Phenyl 5 Methylpyrazol 3 monocarbonsäure.

4 gr. des Methylaethers werden mit 40 cbc. concentrirtem Ammoniak übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Aether löst sich allmälig auf. Nach wenigen Stunden scheidet sich das Amid in monoclinen Säulen vom Schmelzpunkt 146° aus. Am schönsten gelingt die Darstellung des Amids, wenn man eine concentrirte alkoholische Lösung des Aethers mit conc. Ammoniak übergiesst. Die klare Lösung scheidet alsdann nach kurzer Zeit wohlausgebildete centimeterlange monocline Säulen aus. Das Amid ist in Alkohol sehr leicht, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Das beste Krystallisationsmittel ist sehr verdünnter Alkohol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1180 gr. Substanz gaben 0,2835 gr. CO_2 und 0,0595 gr. H_2O
0,1430 gr. „ „ 26,1 cbc. N bei 14° und 740 mm

berechnet für C_{11} H_{11} N_3 O	gefunden:
C 65,67%	65,52%
H 5,47%	5,60%
N 20,89%	20,86%.

1 Phenyl 5 Methylpyrazolin 3 monocarbonsäure.

Die wässerige Lösung des Natriumsalzes der Phenylmethylpyrazolcarbonsäure wurde mit 4% Natriumamalgam behandelt. Die Lösung gab alsdann die Pyrazolinreaktion (mit Chromsäure oder mit salpetriger Säure intensiv fuchsinrothe Färbung.) Durch Ausfällen mit Salzsäure wurde der grösste Theil der angewandten Säure unver-

ändert zurückgewonnen. Die Mutterlauge gab die Pyrazolinreaktion, welche aber ausblieb, als dieselbe mit Aether ausgeschüttelt war. Der Aether hinterliess beim Verdunsten ein Oel, welches in sehr verdünntem Alkohol gelöst wurde. Diese Lösung schied nach zweitägigem Stehen lange dünne hellgelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 74° aus. Englische Schwefelsäure wurde in Folge ihres Gehalts an salpetrigen Säure durch eine Spur des Körpers fuchsinroth gefärbt.

Der geringen Ausbeute wegen musste auf die Analyse verzichtet werden.

1 Phenylpyrazol 3—5 Dicarbonsäure.

62 gr. der Phenylmethylpyrazolmonocarbonsäure wurden in 12 gr. Aetznatron und 600 cbc. Wasser gelöst und in der Siedehitze mit der berechneten Menge (= 90 gr.) Permanganat in 10% Lösung oxydirt. Das Permanganat war in 2 Stunden verbraucht. Die vom Braunstein abgesaugte und eingedampfte Lösung des Natriumsalzes wurde mit Salzsäure übersättigt, wobei die Dicarbonsäure als weisse zähe, alsbald krystallinisch erstarrende Masse ausfiel. Aus siedendem Eisessig krystallisirte die Säure in kleinen farblosen Nadeln. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser schmolz die Säure bei 266° u. Zers. Balbiano's Angaben [1]) kann ich mit Ausnahme des Schmelzpunktes (derselbe gibt 255 - 256° an) bestätigen. Die Säure ist in siedendem Eisessig und Alkohol ziemlich leicht, in kaltem bedeutend schwerer löslich Siedendes Wasser nimmt nur wenig auf und scheidet beim Erkalten den Körper fast vollständig wieder aus.

---

[1]) Berichte 23, 1415.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1899 gr. Substanz gaben 0,3958 gr. CO_2 und 0,0595 gr. H_2O
0,2154 gr. „ „ 23,9 cbc. N bei 17° und 715 mm

berechnet für C_{11} H_8 N_2 O_4	gefunden:
C 56,89 %	56,85 %
H 3,44 %	3,48 %
N 12,06 %	12,12 %.

Das Silbersalz fällt als gallertartiger Niederschlag aus, wenn man die Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat versetzt 4 gr. der Säure wurden in der nöthigen Menge Ammoniak und 120 cbc. Wasser gelöst und mit Silbernitrat versetzt. Der durch Erhitzen dichter gewordene Niederschlag liess sich leicht absaugen und auswaschen.

Die Analyse ergab folgenden Werth:

0,5297 gr. gaben 0,2564 gr. Ag

berechnet für C_{11} H_6 N_2 O_4 Ag_2	gefunden:
Ag 48,43 %	48,40 %.

Darstellung des Methylaethers

7,2 gr. trocknes Silbersalz wurden mit 9 gr. Jodmethyl ins Rohr eingeschlossen. Schon in der Kälte trat lebhafte Reaktion ein, wobei das Jodmethyl ins Sieden gerieth. Nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade wurde die Reaktionsmasse mit Aether extrahirt. Der aetherische Auszug hinterliess beim Verdunsten den Methylaether als strahlig krystallinische Masse. Derselbe krystallisirte aus siedendem Alkohol in langen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 127 -128°. In Aether und siedendem Alkohol ist der Körper leicht, in kaltem bedeutend schwerer löslich. Wasser nimmt nur sehr wenig auf.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1830 gr. gaben 0,4016 gr. CO_2 und 0,0792 gr. H_2O
0,1941 gr. „ 18,5 cbc. N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für C_{13} H_{12} N_2 O_4	gefunden:
C 60,00 %	59,83 %
H 4,61 %	4,80 %
N 10,77 %	10,85 %.

Nach einem anderen Verfahren esterificirte ich 6 gr. der freien Dicarbonsäure mit 50 gr. Methylalkohol mittelst Salzsäuregas. Nach zweistündigem Einleiten von Chlorwasserstoff war der heisse Kolbeninhalt zu einem Brei feiner Nadeln erstarrt. Es wurde in Eiswasser eingetragen und mit Aether aufgenommen. Die aetherische Lösung mit Soda und Wasser gewaschen, hinterliess beim Verdunsten den Methylaether als strahlig krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 127—128°

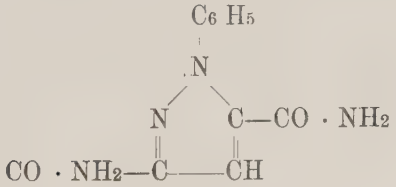
Darstellung des Amids.

Eine concentrirte alkoholische Lösung des Methylaethers wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit conc wässerigem Ammoniak versetzt. Der Methylaether schied sich grösstentheils wieder aus, ging aber bei häufigem Umschütteln nach einigen Stunden wieder in Lösung. Als sich nach zweitägigem Stehen nichts ausgeschieden hatte, wurde die ammoniakalische Lösung eingeengt. Beim Erkalten schied sich aus der wässerigen Lösung das Amid in kleinen monoclinen Tafeln vom Schmelzpunkt 190° aus Dasselbe ist in Alkohol leicht, in siedendem Wasser ziemlich, in kaltem wenig löslich.

Die Analyse ergab folgenden Werth:

berechnet für C_{11} H_{10} N_4 O_2	gefunden:
N 24,35 %	24,43 %.

Dem Körper kommt folgende Formel zu:



II. Theil.

Einwirkung von p-Hydrazinbenzolsulfosäure auf β-Diketone und β-Ketoaldehyde.

Darstellung der p-Hydrazinbenzolsulfosäure

Nach Richter und Gallinek[1]) entsteht die Sulfosäure bei vorsichtigem Eintragen von 1 Theil Phenylhydrazin in 5 bis 6 Theile engl. Schwefelsäure und einviertelstündigem Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade. Beim Eintragen der erkalteten Mischung in das gleiche Volumen Wasser scheidet sich die ein halb Mol. Wasser enthaltende p-Hydrazinbenzolsulfosäure in glänzenden Nadeln aus.

Zu dieser Vorschrift muss ich bemerken, dass das Erhitzen auf dem Wasserbade unter beständigem Umschütteln erfolgen muss und dass die Temperatur nicht über 80° steigen darf. Beobachtet man diese Vorsicht nicht, so tritt theilweise Zersetzung ein und man erhält beim Eintragen in Wasser ein dunkelgefärbtes stark verunreinigtes Produkt, welches beim Auflösen in kalter Soda einen bedeutenden Rückstand hinterlässt. Arbeitet man aber mit der nöthigen Vorsicht, so erhält man beim Eintragen in Wasser ein vollständig weisses Produkt, welches nach dem Absaugen und Auswaschen sogleich zu nach-

[1]) Berichte 18, 3172.

stehenden Versuchen verwendet werden kann. Auf diese Weise wurde aus 20 gr. Phenylhydrazin fast die theoretische Ausbeute (= 35 gr.) lufttrockne 1/2 Mol. H_2O enthaltende p-Hydrazinbenzolsulfosäure gewonnen.

20 gr Phenylhydrazin werden unter guter Kühlung und unter beständigem Rühren tropfenweise in 120 gr. engl. Schwefelsäure eingetragen. Das beim Eintragen ausgeschiedene Produkt wird fein zerrieben und in der Schwefelsäure suspendirt unter beständigem Schütteln auf dem Wasserbade auf 80° erwärmt. Nach einviertelstündigem Erwärmen ist alles gelöst. Die erkaltete honiggelbe Lösung wird in das gleiche Volum Wasser eingetragen, wobei sich die Sulfosäure als weisses Krystallpulver ausscheidet. Dieselbe wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Thonplatten getrocknet.

Die Ausbeute aus 20 gr. Phenylhydrazin beträgt 35 gr. p-Hydrazinbenzolsulfosäure.

Einwirkung von p-Hydrazinbenzolsulfosäure auf Acetylaceton.

27 gr. p-Hydrazinbenzolsulfosäure (1 Mol.) wurden in 106 cbc. Wasser suspendirt und die berechnete Menge (1 Mol. = 27,4 gr.) Acetylaceton hinzugegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat bei 55° unter plötzlicher Wärmeentwicklung Reaktion ein, wobei beide Körper in Lösung gingen. Es wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Die Sulfosäure krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser in grossen rhombischen gut ausgebildeten Prismen. Dieselbe ist in siedendem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich. Einen Schmelzpunkt hat die Säure nicht.

Die Krystallmessung, welche im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Groth ausgeführt wurde und welche

zu übernehmen Herr Dr. Hogborn die Freundlichkeit hatte, ergab folgendes Resultat:

rhombisch hemimorph

a : b : c = 0,5558 : 1 : 0,7889.

Prismen (110), am oberen Ende (101), am anderen eine stark gerundete spitze Pyramide, nach angenäherter Messung der Richtung ihrer Kanten (321).

(110) : (1$\bar{1}$0) = 58° 8′ —

(101) : (10$\bar{1}$) = 109° 40′ —

(101) : (110) = 44° 28′ berechnet: 44° 24′

spaltbar nach (110). Optische Exenebene (001)

Nach seiner Bildung aus p-Hydrazinbenzolsulfosäure und Acetylaceton kommt dem Körper folgende Formel zu:

$C_6H_4 \cdot SO_3H$

N

N C—CH_3

CH_3–C CH

Derselbe ist als 3—5 Dimethylpyrazol benzol-p-sulfosäure zu bezeichnen. Die Säure verliert bei 100° ihr Krystallwasser.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,7859 gr. Substanz verloren 0,0522 gr. H_2O

berechnet für ($C_{11}H_{12}N_2SO_3 + H_2O$)	gefunden:
H_2O 6,66%	6,64%.

0,2202 gr. der getrockneten Substanz gaben 0,4223 gr. CO_2 und 0,0957 gr. H_2O

0,3433 gr. der getrockneten Substanz gaben 35 cbc. N bei 16,5° und 719 mm

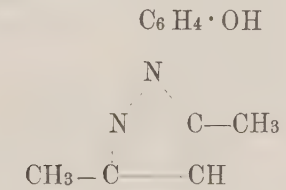
berechnet für $C_{11}H_{12}N_2SO_3$	gefunden:
C 52,38%	52,30%
H 4,76%	4,82%
N 11,11%	11,19%.

Darstellung des Dimethylpyrazolphenols.

25 gr. Aetzkali wurden mit 0,7 cbc. Wasser im Silbertiegel geschmolzen und zu der lebhaft siedenden Schmelze unter Umrühren auf einmal 7 gr. wasserhaltige feingepulverte Dimethylpyrazolbenzol-p-sulfosäure hinzugegeben. Die Schmelze wurde vier Minuten lang in lebhaftem Sieden erhalten, wobei gegen Ende das Sieden nachliess und die Masse sich unter Graufärbung in zwei Schichten trennte. Dann wurde das Erhitzen unterbrochen und die erstarrte Schmelze in Wasser gelöst. Auf Zusatz von Salzsäure fiel das Phenol als weisses amorphes Pulver aus.

In Alkohol und Aether ist das Phenol recht leicht löslich. Das beste Krystallisationsmittel ist siedendes Wasser, welches 1 Theil in 180 Theilen aufnimmt. Beim Erkalten scheidet sich das Phenol in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 166° fast vollständig wieder aus. Das Phenol ist in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich, weshalb man beim Ausfällen mit Säure einen allzu grossen Ueberschuss vermeiden muss. Mit Eisenchlorid giebt dasselbe keine Färbung. Aus 7 gr. Sulfosäure wurden 3 gr. Phenol erhalten.

Aus seiner Bildungsweise aus der Sulfosäure folgt seine Constitution:



Der Körper ist als 3—5 Dimethylpyrazolphenol zu bezeichnen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1761 gr. Substanz gaben 0,4529 gr. CO_2 und 0,1029 gr. H_2O
0,2507 gr. „ „ 0,6442 gr. CO_2 und 0,1488 gr. H_2O
0,0906 gr. „ „ 11,9 cbc. N bei 16° und 747 mm
0,1689 gr. „ „ 21,7 cbc. N bei 15° und 756 mm

berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$	gefunden:	
C 70,21 %	70,14 %	70,07 %
H 6,38 %	6,49 %	6,55 %
N 14,89 %	15,01 %	14,93 %.

Darstellung der Acetverbindung.

4 gr. des Phenols wurden mit 11 gr. Acetanhydrid im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war flüssig und dunkelbraun gefärbt. Das überschüssige Anhydrid wurde durch Kochen mit Wasser zersetzt und die gebildete Essigsäure durch Soda gebunden. Dabei fiel die Acetverbindung ölig aus. Dieselbe wurde in Aether aufgenommen und die aetherische Lösung mit Soda und Wasser gewaschen. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein hellgelbes krystallinisch erstarrendes Oel zurück.

Die Acetverbindung ist in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroïn und Chloroform sehr leicht löslich. Siedendes Wasser nimmt nur sehr wenig auf und scheidet den Körper beim Erkalten ölig wieder aus.

Das beste Krystallisationsmittel ist Aether, der beim Verdunsten die Acetverbindung in farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 69° zurücklässt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

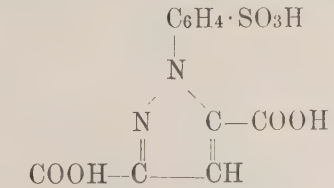
0,1981 gr. Substanz gaben 0,4920 gr. CO_2 und 0,1100 gr. H_2O
0,1184 gr. „ „ 12,7 cbc. N bei 17° und 749 mm

berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_2$	gefunden:
C 67,82 %	67,73 %
H 6,09 %	6,17 %
N 12,17 %	12,25 %.

Oxydation der Dimethylpyrazolbenzol-p-sulfosäure.

7 gr. der Sulfosäure wurden in 750 cbc. Wasser und 2 gr. Aetznatron gelöst und heiss mit der für zwei Methylgruppen berechneten Menge (17 gr.) Permanganat in 10% Lösung allmälig oxydirt. Das Permanganat war in 20 Minuten verbraucht. Die vom Braunstein abgesaugte alkalische Lösung wurde durch Eindampfen concentrirt und mit Salzsäure übersättigt. Da kein Niederschlag entstand, so wurde die saure Lösung zur Trockne eingedampft und der Salzrückstand mit absolutem Alkohol mehrmals ausgekocht. Eine Probe des alkoholischen Auszuges gab auf Zusatz von Aether einen weissen amorphen Niederschlag. Die concentrirte alkoholische Lösung schied beim langsamen Verdunsten kleine farblose rechtwinklige Prismen aus, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich sind. Auf dem Platinblech erhitzt, blähte sich der Körper, ohne vorher zu schmelzen, unter Entwicklung von Schwefliger Säure auf und hinterliess beim Verbrennen wenig Kalihaltige Asche. Da der Körper nicht aschenfrei zu erhalten war, so musste auf die Analyse verzichtet werden.

Nach seiner Bildungsweise aus der 3—5 Dimethylpyrazolbenzol-p-sulfosäure lag jedenfalls die p-Sulfosäure der 1 Phenylpyrazol 3—5 Dicarbonsäure vor:



Einwirkung von p-Hydrazinbenzolsulfosäure auf Benzoylaceton.

4 gr. (1 Mol.) Benzoylaceton und 5 gr. (1 Mol) p-

Hydrazinbenzolsulfosäure wurden mit 70 cbc. Wasser übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt. Erst nach einviertelstündigem Erhitzen trat Reaktion ein, wobei beide Körper in Lösung gingen. Sogleich schied sich alsdann die Phenylmethylpyrazolbenzol-p-sulfosäure als schwer lösliches Krystallpulver aus der heissen Lösung aus. Nachdem noch 10 Minuten im Wasserbade erwärmt worden war, wurde zur Krystallisation bei Seite gestellt.

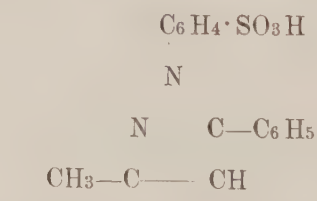
Aus 4 gr. Benzoylaceton wurden 6 gr. Sulfosäure gewonnen. Die Säure ist in siedendem Wasser ziemlich, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Aus siedendem Wasser wird der Körper wasserfrei in kleinen farblosen Prismen erhalten. Die Säure hat keinen Schmelpunkt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3812 gr. Substanz gaben 0,8541 gr. CO_2 und 0,1623 gr. H_2O
0,2556 gr. „ „ 19,7 cbc. N bei 20° und 759^{mm}

berechnet für $C_{16}H_{14}N_2SO_3$	gefunden:
C 61,14%	61,10%
H 4,46%	4,73%
N 8,92%	8,79%.

Nach seiner Bildungsweise aus Benzoylaceton und p-Hydrazinbenzolsulfosäure kommt dem Körper nachstehende Formel zu:



Derselbe ist also 3 Methyl 5 Phenylpyrazolbenzol-p-sulfosäure zu bezeichnen.

Darstellung des Phenylmethylpyrazolphenols.

20 gr. Aetzkali wurden mit 0,7 cbc. Wasser im Silbertiegel geschmolzen und in die lebhaft siedende Schmelze unter Umrühren auf einmal 3,2 gr. der Phenylmethylpyrazolsulfosäure eingetragen. Die Sulfosäure schied sich als teigartige Masse sofort wieder aus und ging erst nach vier Minuten langem Schmelzen in Lösung, wobei sich die Schmelze dunkelgelb färbte Es wurde noch eine weitere Minute lang im Schmelzen erhalten und dann erkalten gelassen. In heissem Wasser gelöst, schied sich das Kalium-Salz des Phenols aus der alkalischen Lösung in silberglänzenden rechtwinkligen Blättchen aus. Durch Ansäuren der erkalteten alkalischen Flüssigkeit fiel das Phenol als weisses amorphes Pulver aus. Die Ausbeute aus 3,2 gr. Sulfosäure betrug 2 gr.

Aus siedendem Alkohol wurde das Phenol in kleinen Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 206° erhalten.

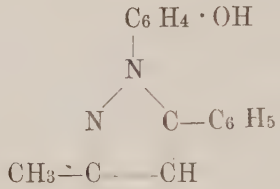
Das Phenol ist in siedendem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich. Siedendes Wasser nimmt nur sehr wenig auf und scheidet den Körper beim Erkalten in fächerförmig gruppirten Nadeln vollständig wieder aus. Das Phenol ist in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich, weshalb man beim Ausfällen aus den Salzen einen allzu grossen Ueberschuss an Säure vermeiden muss. Mit Eisenchlorid giebt der Körper keine Färbung. Löst man das Phenol in sehr verdünnter heisser Natronlauge, so scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz desselben in silberglänzenden rechtwinkligen Blättchen aus. Das Natriumsalz ist schwerer löslich, als das Kaliumsalz. Versetzt man eine Lösung des Kaliumsalzes des Phenols mit irgend einem Natriumsalz, so fällt das schwerer lösliche Natriumsalz aus.

Die Analyse des Körper ergab folgende Zahlen:

0,1795 gr. Substanz gaben 0,5541 gr. CO_2 und 0,1014 gr. H_2O
0,2075 gr. „ „ 20,4 cbc. N bei 19° und 758 mm
berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$ gefunden:

C 76,80 %	76,59 %
H 5,60 %	5,70 %
N 11,20 %	11,25 %.

Der Körper ist als 3 Methyl 5 phenylpyrazolphenol zu bezeichnen:



Darstellung der Acetverbindung.

1,7 gr. des Phenols vom Schmelzpunkt 206° wurden mit 5 gr. Acetanhydrid im Paraffinbade 3 Stunden auf 150—160° erhitzt. Das überschüssige Anhydrid wurde durch Kochen mit Wasser zerstört, die entstandene Essigsäure durch Soda gebunden und die Acetverbindung ausgeaethert. Der Aether hinterliess beim Verdunsten ein Oel, welches alsbald zu einer farblosen krystallinischen Masse erstarrte.

In siedendem Alkohol ist die Acetverbindung sehr leicht, in kaltem weniger löslich. Aus Alkohol wird der Körper in kleinen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 133° erhalten.

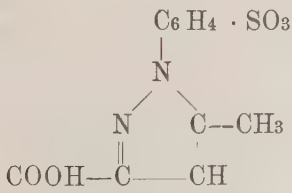
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_2$	gefunden:
C 73,97 %	73,99 %
H 5,48 %	5,63 %
N 9,59 %	9,72 %.

Einwirkung von p-Hydrazinbenzolsulfosäure auf Acetonoxalsäure.

9 gr. (1 Mol.) Natriumacetonoxalaether wurden mit 50 cbc. Normalkalilauge verseift und mit der berechneten Menge (1 Mol.) 10 gr. p-Hydrazinbenzolsulfosäure, die ihrerseits in 2 gr. Natriumhydroxyd und 40 cbc. Wasser gelöst war, versetzt. Erst auf Zusatz von (1 Mol.) 10 gr. rauchender Salzsäure (berechnet für ein Atom Natrium zur Ueberführung des basischen Salzes der Acetonoxalsäure in das normale) trat plötzliche Wärmeentwicklung um ca 50° ein. Es wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und, um die Säure in Freiheit zu setzen, nach dem Erkalten mit verd. Schwefelsäure übersättigt. Da sich aber auch bei längerem Stehen nichts ausschied, so wurde die saure Lösung zur Trockne eingedampft und der Salzrückstand mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein weisses in Wasser äusserst leichtlösliches Krystallpulver. In sehr wenig Wasser gelöst, krystallisirten nach längerem Stehen kleine dicke Prismen aus. Beim Erhitzen des Körpers auf dem Platinblech blähte sich derselbe, ohne vorher zu schmelzen, unter Entwicklung von Schwefliger Säure auf. Beim Verbrennen desselben blieb Kalium enthaltende Asche zurück. Da der Körper nicht aschenfrei erhalten werden konnte, so wurde auf die Analyse verzichtet.

Nach seiner Bildungsweise aus Acetonoxalsäure und p-Hydrazinbenzolsulfosäure kommt dem Körper folgende Formel zu:



Einwirkung von p-Hydrazinbenzolsulfosäure auf Formylaceton.

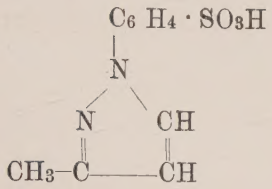
17 gr. Natriumformylaceton wurden in 60 cbc. Wasser gelöst und mit 19 gr. krystallisirter p-Hydrazinbenzolsulfosäure versetzt. Es trat sofort Erwärmung um 30° ein, wobei ein Theil der Sulfosäure in Lösung ging. Alsdann wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit verd. Schwefelsäure übersättigt. Als auch nach längerem Stehen sich nichts ausgeschieden hatte, so wurde die saure Lösung zur Trockne eingedampft. Nach dem Ausziehen des Salzrückstandes mit siedendem Alkohol hinterliess letzterer beim Verdunsten kleine etwas gelblich gefärbte Prismen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser wurde ein farbloser aschenfreier Körper in kleinen Primen erhalten. Der Körper ist in Alkohol ziemlich, in Wasser sehr leicht löslich. Er hat keinen Schmelzpunkt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

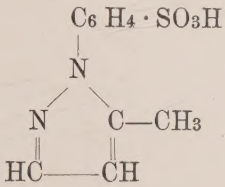
0,3353 gr. Substanz gaben 0,6184 gr. CO_2 und 0,1318 gr. H_2O
0,2536 gr. „ „ 27,8 cbc. N bei 20° und 719 mm

berechnet für C_{10} H_{10} N_2 SO_3	gefunden:
C 50,42%	50,30%
H 4,20%	4,36%
N 11,76%	11,84%.

Nach Analogie der Bildung des 1 Phenyl 3 Methylpyrazols und des 1 Phenyl 5 Methylpyrazols aus Formylaceton und Phenylhydrazin hätte man auch bei der Einwirkung von p-Hydrazinbenzolsulfosäure auf Formylaceton zwei isomere Körper erwarten sollen und zwar die 3 Methylpyrazolbenzol-p-sulfosäure:



und die 5 Methylpyrazolbenzol-p-sulfosäure



In Folge seines schlechten Krystallisationsvermögens war es mir aber nicht gelungen isomere Körper zu isoliren, wie es mir auch nicht möglich war zu entscheiden, ob ein einheitliches Produkt vorlag oder nicht.